

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**09/807662
Bescheinigung**

| | |
|-------------------|-----|
| REC'D 09 DEC 1999 | |
| WIPO | PCT |

Die L. Brüggemann KG in Heilbronn/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Mit Kupfersalz und aromatischer Halogenverbindung stabilisierte
Polyamidzusammensetzung"

am 15. Oktober 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 08 L 77/00 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 17. November 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Welhmayr

Aktenzeichen: 198 47 626.4

11.25.11.99

Mit Kupfersalz und aromatischer Halogenverbindung stabilisierte Polyamidzusammensetzung

Die vorliegende Erfindung betrifft stabilisierte Polyamidzusammensetzungen.

Polymere werden in der Hitze leicht durch Oxidation abgebaut, was zur Versprödung des Materials und zum mechanischen Versagen der daraus hergestellten Produkte führt. Man setzt daher bestimmte chemische Verbindungen zu, die den Versprödungszeitpunkt in unterschiedlicher Wirksamkeit hinausschieben können. Diese sogenannten Antioxidantien sind meistens auf Basis von Phenol-, Amin- oder Phosphor-Derivaten aufgebaut. Spezielle Varianten sind auch bei Polyamiden im Einsatz. Es gibt hier jedoch eine besonders wirksame Stoffklasse, die bei anderen Polymeren keine Wirksamkeit hat. Dies sind die sogenannten Kupferstabilisatoren. Derartige Stabilisierungssysteme sind seit langem bekannt und werden in großem Maße bei der Herstellung von Polyamiden eingesetzt, z.B. für Polyamidfasern, aus denen Reifencord hergestellt wird, sowie für Polyamidspritzgußteile für die technische Anwendung, besonders im Maschinenbau (PKW) und der Elektroindustrie (Schalter, Leiterplatten).

Diese Kupferstabilisatoren bestehen in der Regel aus zwei Komponenten. Als erste Komponente wird eine Kupferverbindungen, wie beispielsweise ein Kupferhalogenid oder andere Kupfersalze, eingesetzt. Damit diese Verbindungen als Antioxidantien wirksam sind, muß als zweite Komponente eine Halogenverbindung in großem Überschuß zugegeben werden. Verwendet werden dabei insbesondere Kaliumiodid, aber auch Kaliumbromid. Das Molverhältnis Kupfer : Halogen beträgt dabei üblicherweise 1 : 5-15. Die empfohlene Zugabemenge liegt in der Regel bei 30 bis 200 ppm Kupfer, d.h. gleichzeitig werden 150 bis 3000 ppm eines Halogens eingesetzt.

Diese herkömmlichen Stabilisatoren zeigen im allgemeinen zufriedenstellende Ergebnisse bei der Stabilisierung von Polyamiden. Sie zeigen dabei gleichzeitig jedoch einige schwerwiegende Nachteile.

Polyamide nehmen im Gebrauchszustand (konditioniert) ca. 3% Wasser auf. Dadurch werden bei Temperaturwechsel wasserlösliche Bestandteile aus dem Polyamid an die Oberfläche extrahiert, was zu einer Belagsbildung führt. Wenn nun Kupfer-, Kalium- oder andere lösliche Halogenide eingesetzt werden, kommen diese an die Oberfläche und bilden einen hygroskopischen, meist sauer reagierenden Belag. Hierdurch wird die Kriechstromfestigkeit beeinträchtigt; bei elektrischen Bauteilen kann es hierdurch zum Versagen kommen. Bei Kontakt zu Metallen kommt es an diesen Stellen zu verstärkter Korrosion. Auflagen der Auto- und Elektroindustrie lassen sich so nur noch schwer erfüllen.

Gleichzeitig sind diese Stabilisatoren nur sehr schwer homogen in Polyamid einarbeitbar. Es muß darauf geachtet werden, daß die zum Einsatz kommenden Salze sehr feinteilig sind und sehr gleichmäßig in die Polyamidschmelze eingearbeitet werden. Ein Problem stellt hier die Agglomerationsneigung der beschriebenen Stoffe dar. Die Ausgangsrohstoffe müssen daher fein vermahlen und gegen Reagglomeration geschützt werden. Die Zugabe selbst läßt sich direkt nur schwer kontrollieren. Daher wird meistens ein Vorkonzentrat (Masterbatch) hergestellt, das dann zugegeben wird. Auch dann ist eine derartige heterogene Vermischung von festen Partikeln in einer Schmelze nicht so optimal, als wenn der Stabilisator selbst bei den Verarbeitungsbedingungen aufschmelzen und homogen verträglich wäre, wie es z.B. bei phenolischen, aminischen und anderen Antioxidantien der Fall ist.

Die kristallinen Partikel der Stabilisatorsalze beeinflussen die physikalischen Kennwerte der Polyamide auch dann negativ, wenn sie sehr fein verteilt sind. Dies beruht nicht nur auf möglichen Inhomogenitäten bei der Verteilung, sondern auch darauf, daß feine Partikel in Polyamiden als Kristallisationskeime wirken und so

eine erhöhte Kristallinität in Polymeren hervorrufen. Das kann teilweise zu unerwünschten Nebenwirkungen führen. So kann die Schlagzähigkeit um 20 bis 30% gegenüber dem Ausgangswert abfallen.

Herkömmliche Stabilisatorsysteme rufen in Polyamiden nach der Konditionierung meist eine blaue oder grünliche Verfärbung hervor. Bei glasfaserverstärkten Typen kann durch die starke Scherung bei der Verarbeitung zusätzlich eine Braunverfärbung auftreten. Besonders störend sind die während eines Produktionszyklus auftretenden Farbschwankungen, was den Einsatz so hergestellter Compounds für farbneutrale oder bunt eingefärbte Produkte nicht oder nur eingeschränkt zuläßt. Deshalb werden solche Polyamidtypen überwiegend schwarz eingefärbt eingesetzt.

Herkömmliche Stabilisatoren werden oft schon während der Polymerisation als wässrige Lösung zugegeben, um so die Dispergierung zu optimieren. Ein Nachteil ist hier aber, daß es zu Ablagerungen von metallischem Kupfer oder Kupferoxiden an den Metalloberflächen der Kessel und der Schmelzaustragungsextruder kommt, wodurch es zu Farbschwankungen und dadurch zu Produktionsunterbrechungen kommt. Beim Faserspinnen treten ferner häufig Ablagerungen an den Düsen auf, was zu Abrissen und zusätzlichen Stillstandszeiten führt.

Im Hinblick auf die oben genannten Schwierigkeiten sind im Stand der Technik verschiedene Verbesserungsvorschläge gemacht worden. So offenbart die EP-A-390277 eine stabilisierte Polyamid-4.6-Zusammensetzung. Dieses spezielle, sehr hoch schmelzende Polyamid kann demnach durch Zugabe eines unlöslichen Kupfersalzes und einer halogensubstituierten organischen Verbindung stabilisiert werden. Diese Zusammensetzung soll insbesondere für elektrische bzw. elektronische Anwendungen geeignet sein.

Die GB-A-1131933 und die GB-A-1143826 offenbaren stabilisierte lineare Polyamide, die mit einer Mischung aus einer im Polyamid löslichen Kupferverbindung und speziellen halogenhaltigen organischen aliphatischen Verbindung mit

maximal 7 Kohlenstoffatomen stabilisiert werden. Diese organischen Verbindungen weisen jedoch eine vergleichsweise hohe Flüchtigkeit auf. Das kann zu einer unerwünschten Versprödung des Materials durch Austritt der organischen Verbindung führen.

Ausgehend von den oben geschilderten Problemen und Nachteilen des Standes der Technik war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine stabilisierte Polyamidzusammensetzung anzugeben, die diese Nachteile nicht mehr aufweist bei gleichzeitiger Anhebung der maximalen Dauergebrauchstemperatur.

Diese Aufgabe wird durch eine stabilisierte Polyamidzusammensetzung gelöst, die dadurch gekennzeichnet ist, daß als Stabilisator mindestens ein Kupfersalz und mindestens eine halogenhaltige organische Verbindung enthalten ist, wobei die halogenhaltige organische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:

(a) aromatischen Verbindungen; und

(b) aliphatischen Phosphaten,

oder Mischungen davon,

mit der Maßgabe, daß, wenn die aromatische Verbindung ein bromiertes Styrololigomer ist, das Polyamid kein Polyamid 4.6 ist.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß solche stabilisierten Polyamidzusammensetzungen verbesserte Eigenschaften bei gleichzeitig gesteigerter maximaler Dauergebrauchstemperatur zeigen.

Gleichzeitig stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten Polyamidzusammensetzung zur Verfügung, das dadurch gekennzeichnet

ist, daß mindestens ein Polyamid, ein Kupfersalz und mindestens eine halogenhaltige organische Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

(a) aromatischen Verbindungen; und

(b) aliphatischen Phosphaten,

oder Mischungen davon,

mit der Maßgabe, daß wenn die aromatische Verbindung ein bromiertes Styrololigomer ist, das Polyamid kein Polyamid 4.6 ist,

miteinander vermischt werden.

Darüberhinaus stellt die vorliegende Erfindung die Verwendung mindestens eines Kupfersalzes und mindestens einer halogenhaltigen organischen Verbindung, die wie oben angegeben definiert sind, zur Stabilisierung von Polyamiden zur Verfügung.

Das mindestens eine Polyamid in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung kann irgendein Polyamid sein. Polyamide sind Polymere mit wiederkehrenden Carbonamidgruppen $-CO-NH-$ in der Hauptkette. Sie bilden sich aus

(a) Aminocarbonsäuren oder deren funktionellen Derivaten, z.B.

Lactamen; bzw. aus

(b) Diaminen und Dicarbonsäuren oder deren funktionellen Derivaten.

Durch Variationen der Monomerbausteine sind Polyamide in großer Vielfalt zugänglich.

Erfindungsgemäß finden sowohl Homopolyamide als auch Copolyamide Anwendung. Blockcopolymere von Polyamiden mit Polyethern und weitere Polymer-modifizierte Polyamide können ebenfalls eingesetzt werden. Die Hauptvertreter der Polyamide sind Polyamid 6.6 (aus Hexamethyldiamin-Alipinsäure) und Polyamid 6 (aus ϵ -

Caprolactam). Weitere wichtige Polyamide sind Polyamid 11, Polyamid 12, Polyamid 610, PACM, MPB-I, PPD-T und die Aramide. Ebenfalls eingesetzt werden können

Blends von Polyamid mit anderen Polymeren. Allerdings können gegebenenfalls die Stabilisatorkomponenten sich nachteilig auf die Blendkomponenten auswirken. Sie müssen daher sorgfältig gewählt werden.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Kupfersalz kann irgendein beliebiges Kupfersalz sein.

Beispiele geeigneter Kupfersalze sind die Kupfer(I)salze, wie CuJ, CuBr, CuCl oder CuCN; Kupfer(II)salze, wie CuCl₂, CuBr₂, CuJ₂, Kupferacetat, Kupfersulfat, Kupferstearat, Kupferpropionat, Kupferbutyrat, Kupferlactat, Kupferbenzoat oder Kupfernitrat, sowie die Ammoniumkomplexe der oben genannten Salze.

Weiterhin können auch Verbindungen, wie Kupferacetylacetonat oder Kupfer-EDTA, verwendet werden. Es ist auch möglich, Mischungen verschiedener Kupfersalze einzusetzen. Gegebenenfalls kann darüberhinaus auch Kupferpulver eingesetzt werden. Dieses reagiert in der Polyamidschmelze unter Bildung von Kupferverbindungen ab.

Bevorzugt sind dabei die Kupfer(I)halogenide und die Kupfersalze organischer Säuren. Insbesondere bevorzugt sind Kupfer(I)iodid und Kupferacetat.

Die Menge an Kupfer, die in den stabilisierten Polyamidzusammensetzungen verwendet wird, ist nicht beschränkt, solange die mechanischen Eigenschaften des Polyamids nicht negativ beeinträchtigt werden. Überlicherweise liegt sie zwischen 10 und 1000 ppm Kupfer, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Bevorzugt werden 20 bis 700, insbesondere bevorzugt 50 bis 150 ppm Kupfer eingesetzt.

Als erfindungsgemäß verwendete halogenhaltige organische Verbindung kann irgendeine aromatische Verbindung und/oder irgendein aliphatisches Phosphat eingesetzt werden. Bevorzugt sind die aromatischen Bromverbindungen und die

bromierten aliphatischen Phosphate. Das Molekulargewicht der erfindungsgemäß eingesetzten halogenhaltigen organischen Verbindung unterliegt keinen

Beschränkungen. Es sollte im allgemeinen so gewählt sein, daß die Verbindung nur wenig flüchtig ist, sich einfach und homogen mit dem Polyamid mischen läßt und wenig Migrationstendenz in der fertigen Zusammensetzung zeigt. Bevorzugt sind auch bromierte aromatische oligomere Epoxy-Harze, insbesondere solche auf Basis von Tetrabrombisphenol-A.

Beispiele geeigneter Verbindungen sind:

Tris-(tribromneopentyl)phosphat (Phosphat 1), Dibromdioxaphosphorinanderivate und chlorhaltige Polyphosphonate sowie Dekabromphenyl, Dekrabromphenylether, Polydibromstyrol, Tetrabrombisphenol-A, chlorierte und bromierte Styrololigomere, Tetrabrombisphenol-A-Derivate, wie beispielsweise BEB500C (EP-Oligomer 1) und BEB6000 (EP-Oligomer 2), deren Strukturformeln unten gezeigt sind, sowie chlorierte Dimethanodibenzo(a,e)cyclooctenderivate. Bevorzugt sind dabei Tris-(dibromneopentyl)phosphat und Dekabromphenyl sowie Polydibromstyrol. Es ist auch möglich, Mischungen von halogenhaltigen organischen Verbindungen einzusetzen.

Die Zugabemenge für die halogenhaltige organische Verbindung liegt üblicherweise unter 10 Gew.-%. Üblicherweise werden solche Mengen zugegeben, daß 50 bis 30.000 ppm Halogen, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, eingesetzt werden. Bevorzugt werden 100 bis 10.000 ppm, insbesondere bevorzugt 500 bis 1.500 ppm Halogen eingesetzt.

So ergibt sich im allgemeinen ein Verhältnis von Kupfer zu Halogen in den stabilisierten Polyamidzusammensetzungen von 1:1 bis 1:3000; bevorzugt ist der Bereich von 1:2 bis 1:100, insbesondere bevorzugt von 1:5 bis 1:15 (jeweils Molverhältnis).

Höhere Zugaben führen im allgemeinen zu keiner Verbesserung der Stabilisatorwirkung, Polyamide mit mehr als 5 Gew.-% halogenierten organischen Verbindungen weisen eine deutlich schlechtere Stabilität auf. Sie zeigen vermehrte Spaltung von

Polymerketten, was zu vorzeitiger Versprödung der Bauteile und starker Verfärbung führt. Bevorzugt liegt der Gehalt an halogenierten organischen Verbindungen bei weniger als 3 Gew.-%, insbesondere bevorzugt bei weniger als 1 Gew.-%.

Die oben definierten Kupfersalze bzw. die halogenhaltigen organischen Verbindungen werden im folgenden einfach Stabilisatorkomponenten genannt.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen zeichnen sich durch eine erhöhte Dauergebrauchstemperatur, verbesserte Kriechstromfestigkeit und geringere Verfärbungsneigung aus. Diese Vorteile der erfindungsgemäßen stabilisierten Polyamidzusammensetzungen beruhen, so wird angenommen, auf der synergistischen Wirkung der halogenhaltigen organischen Verbindung, die nur in sehr geringen Mengen zugesetzt werden muß.

Die Kriechstromfestigkeit, die als CTI-Wert bestimmt wird, wird durch die Verwendung von organischen Verbindungen stark verbessert. Dadurch wird der Einsatzbereich der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen auf Bauteile ausgeweitet, die im Bereich der Elektro- bzw. Elektronikindustrie eingesetzt werden.

Polyamide für elektrische Bauteile sollten CTI-Werte von 600, mindestens aber 550 aufweisen. Dieser Wert wird von reinem Polyamid erreicht. Der CTI-Wert wird in Übereinstimmung mit der DIN-IEC 112 bestimmt.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen weisen auch gegenüber den mit herkömmlichen Kupfer/Halogensalz-Stabilisatoren versehenen Polyamiden eine bessere Durchschlagfestigkeit auf. Die erfindungsgemäß verwendeten organischen Verbindungen zeigen im Vergleich mit Halogensalzen eine verbesserte Dispergierbarkeit in der Polymerschmelze. Daher entfällt die aufwendige Homogenisierung. Wird gleichzeitig ein Kupfersalz, wie Kupferstearat, verwendet, so ist die Gesamtstabilisatormenge schmelzbar und damit sehr gut im Polyamid dispergierbar.

Die erfindungsgemäß verwendeten Stabilisatorkomponenten zeigen eine sehr gute Verträglichkeit mit allen Polyamiden, das heißt es ergeben sich keine Ausblühungen an den Kunststoffverarbeitungsmaschinen (Düsen, Schnecken, Formen) sowie an den gefertigten Kunststoffteilen oder -fasern.

Darüberhinaus zeigen die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen nur sehr geringe Verfärbungsneigung. Insbesondere bei glasfaserverstärkten Polyamiden mit herkömmlichen Kupferstabilisatorsystemen waren Verfärbungen üblicherweise so stark, daß diese Zusammensetzungen nur schwarz eingefärbt einsetzbar waren. Es ist daher überraschend, daß dies bei den erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen nicht oder nur geringfügig auftritt. Hierdurch ist es möglich, mit Pigmenten eingefärbte Polyamide zu erhalten, ohne daß es zu Farbverschiebungen kommt. Sogar mit TiO_2 -Pigmenten eingefärbte Teile behalten ihr strahlendes Weiß bei. Dies eröffnet eingefärbten Polyamiden ein zusätzliches Anwendungsfeld dort, wo eine erhöhte Dauerwärmestabilität erforderlich ist, wie sie bislang nur mit herkömmlichen Stabilisatorsystemen erreichbar war, die allerdings aufgrund ihrer verfärbenden Eigenschaften nicht verwendet werden konnten.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen haben somit den Vorteil, daß sie höhere Dauertemperatur-Stabilität bringen und gleichzeitig mit Pigmenten einfärbbar sind, ohne daß die sonst auftretenden Eigenverfärbung die Einfärbung mit Pigmenten unerwünscht verändert.

Zur Färbung der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen eignen sich alle üblichen Pigmente, wie beispielsweise Titandioxid, Bleiweiß, Zinkweiß, Litopone, Antimonweiß, Ruß, Eisenoxidschwarz, Manganschwarz, Kobaltschwarz, Antimon-schwarz, Bleichromat, Mennige, Zinkgelb, Zinkgrün, Cadmiumrot, Kobaltblau, Berliner Blau, Ultramarin, Manganviolett, Cadmiumgelb, Schweinfurtergrün, Molybdänorange und -rot, Chromorange und -rot, Eisenoxidrot, Chromoxidgrün, Strontiumgelb, Chromoxidgrün, Molybdänblau, Kreide, Ocker, Umbra, Grünerde, Terra di Sienna gebrannt und Graphit.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen sind auch hervorragend im Hinblick auf die Hydrolysestabilität. Sie zeigen verbesserte Langzeitstabilität unter sauren und alkalischen Bedingungen, gegenüber Salzlösungen, Glykol-Wasser-Gemischen sowie gegenüber heißen Fetten und Ölen und organischen Lösungsmitteln. Das heißt, der üblicherweise unter diesen Bedingungen schnell auftretende Verlust der mechanischen Festigkeit (Schlagzähigkeit, Zugfestigkeit) sowie die Versprödungsneigung der Polyamide wird drastisch verringert und die Dauergebrauchsfähigkeit deutlich verbessert. Im Vergleich zu anderen für diese Zwecke eingesetzten Stabilisatoren, wie beispielsweise phenolischen, aminischen oder herkömmlichen Kupfer-Halogensalz-Stabilisatoren, erhält man eine deutlich bessere Wirkung.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen können ohne Einschränkungen mit weiteren Additiven kombiniert werden, wie beispielsweise Gleitmitteln, Weichmachern, Kristallisationsbeschleunigern, ohne daß der gewünschte Stabilisierungseffekt beeinträchtigt wird. In einigen Fällen werden auch die verwendeten Additive gegen thermischen Abbau und Verfärbung in Polyamiden stabilisiert, d.h. mit Weichmachern, wie BBS oder Wachsen, wie Montanaten, ausgerüstete Polyamide zeigen demnach weniger starke Vergilbung. Erfindungsgemäße Polyamidzusammensetzungen, die mit Glasfasern, Glaskugeln, Mineralien oder sonstigen Verstärkungsmitteln ausgerüstet sind, werden ganz erheblich in ihrer Dauerwärmealterungsstabilität im Vergleich zu mit herkömmlichen Kupfer/Halogensalz-Stabilisatoren stabilisierten Typen verbessert.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen können weiterhin mit den üblichen Füll- bzw. Verstärkungsstoffen versehen sein. Beispiele geeigneter Füll- bzw. Verstärkungsstoffe sind Glasmaterialien in Form von Fasern, Garnen, Rovings, Kugeln oder Pulvern, oxidische Materialien wie Silika, Alumina oder Alumosilikate, sowie Graphit- oder Kunststofffasern oder -whisker.

Durch die oben beschriebenen Vorteile der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen eignen sich diese insbesondere zur Herstellung von Fasern sowie zur Herstellung von Bauteilen im Elektro- bzw. Elektronikbereich. Dabei handelt es sich

hauptsächlich um Steckverbindungen, Platinen (Träger für elektrische Kontakte) und Gehäuseteile.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen erfolgt im allgemeinen durch Mischen mindestens eines Polyamids mit mindestens einer Kupferbindung und mindestens einer halogenhaltigen organischen Verbindung, die wie in Anspruch 1 angegeben definiert sind.

Dabei ist es möglich die Komponenten in üblichen Mischeinrichtungen direkt miteinander zu vermischen, d.h. Polyamid und Stabilisatorkomponenten werden miteinander aufgeschmolzen und vermischt. Bevorzugt wird allerdings zunächst das Polyamid aufgeschmolzen und anschließend die Stabilisatorkomponenten eingemischt. Insbesondere bevorzugt ist es, die Stabilisatorkomponenten in Form einer Vormischung (Masterbatch) zum aufgeschmolzenen Polyamid zuzugeben. Dies vereinfacht insbesondere die Dosierung der stabilisierenden Komponenten.

Geeignete Mischvorrichtungen sind dem Fachmann geläufig und umfassen Mischwalzwerke, diskontinuierlich arbeitende Innenmischer und Knetter, kontinuierlich arbeitende Extruder und Knetter sowie statische Mischer. Bevorzugt ist dabei der Einsatz von kontinuierlich arbeitenden Extrudern, sowohl Einschnellen- als auch Doppelschnellenextruder, die eine gute Vermischung ermöglichen. Dabei wird üblicherweise das Polyamid zunächst im Extruder aufgeschmolzen; die stabilisierenden Komponenten können dann durch geeignete Öffnungen eindosiert werden. Diese Verfahren sowie die dazu nötigen Vorrichtungen sind dem Fachmann geläufig.

Es ist aber auch möglich, die stabilisierenden Komponenten schon bei der Herstellung des Polyamides, d.h. der Monomermischung, zuzusetzen. Dadurch ist eine sehr gute Durchmischung ohne zusätzlichen Mischvorgang möglich, was Herstellungskosten und -zeiten senkt.

Wird bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen ein Vorkonzentrat der stabilisierenden Komponenten verwendet, so kann dieses

Vorkonzentrat in diskontinuierlich arbeitenden Mischern, die eine sehr gute, homogene Verteilung ermöglichen, hergestellt werden. Ein Beispiel eines vorzugsweise eingesetzten Mischers ist ein Buss-Kneter. Üblicherweise werden aber hier kontinuierliche Mischer, wie Doppelwellenextruder bzw. Zwei-Schnecken-Kneter-Extruder verwendet. Als Matrixmaterial wird dabei üblicherweise dasselbe Polyamid verwendet, das anschließend mit dem Vorkonzentrat vermischt wird. Es ist aber auch möglich, ein anderes Polyamid oder ein anderes Polymer zu wählen. Die Konzentration an stabilisierenden Komponenten im Vorkonzentrat richtet sich nach der Verträglichkeit im Matrixmaterial sowie nach der gewünschten Endkonzentration im Fertigcompound und einer guten Dosierbarkeit. Es lassen sich Vorkonzentrate bis zu einer Konzentration von 50 Gew.-% herstellen, z.B. aus einer Mischung aus CuJ und Polydibromstyrol (1:10).

Im folgenden sind einige bevorzugte Kombinationen von Kupfersalzen und halogenhaltigen organischen Verbindungen aufgezählt.

Tabelle 1

| Kupferverbindung | halogenhaltige organische Verbindungen |
|-------------------|---|
| CuJ | Tris-(tribromneopentyl)phosphat |
| CuJ | 1, 3, 2-Indioxaphosphorinane-5.5-bis(brommethyl)-2-methoxy-2-oxid |
| CuJ | Polydibromstyrol |
| CuJ | Dekabromdiphenylether |
| CuCl ₂ | Tris-(tribromneopentyl)phosphat |
| Kupferacetat | Tris-(tribromneopentyl)phosphat |
| Kupferacetat | Tris-(tribromneopentyl)phosphat |
| Kupferacetat | EP-Oligomer 2 |
| CuJ | EP-Oligomer 1 |

Die EP-Oligomere zeichnen sich insbesondere durch ihre ausgezeichnete Temperaturstabilität aus. Zudem sind deren Kombinationen mit Kupferverbindungen sehr preisgünstig.

Polydibromstyrol und EP-Oligomer 1 eignen sich auch insbesondere zur Herstellung hochkonzentrierter Vorkonzentrate, da sie mit Polyamiden sehr gut verträglich sind. So lassen sich Vorkonzentrate mit bis zu 50 Gew.-% dieser Verbindungen herstellen.

EP-Oligomer 2 dagegen läßt sich nur bis zu ca. 10 Gew.-% einarbeiten. Durch Reaktion der EP-Endgruppen mit den Aminogruppen im PA kommt es zu einem starken Anstieg der Viskosität der Schmelze. Diese chemische Reaktion hat allerdings auch den Vorteil, daß die Einbindung in das Fertigcompound verbessert ist.

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Die in den folgenden Beispielen getesteten Prüflinge wurden wie folgt hergestellt und getestet:

Herstellung der Prüfkörper:

Die Stabilisatormischungen, sowie Ca-Stearat als Gleitmittel wurden mit Polyamid-Granulat vorgemischt und über einen Extruder aufgeschmolzen, homogenisiert, als Strang kontinuierlich abgezogen und granuliert. Hierbei betrug die Cu-Konzentration stets 100 ppm, die Halogenkonzentration ca. 1000 ppm (0,1%) und die Ca-Stearat-Konzentration 0,3%. Nach dem Trocknen wurden aus den Granulaten auf einer Spritzgießmaschine Norm-Prüfstäbe zur Bestimmung der Schlagzähigkeit (DIN 53453) und der Biegefestigkeit (DIN 53452) hergestellt.

Wärmealterung: DIN 53497, DIN 53446

In Wärmeumluftschränken wurden die oben beschriebenen Prüfstäbe bei 130, 150 und 165°C solange aufbewahrt und gealtert, bis die Meßwerte bis unter 50% der Ausgangswerte abgefallen waren. Der Zeitraum bis zum Erreichen dieses Zustandes wird als Halbwertszeit bezeichnet und ist ein Maß für die Wärmealterungsstabilität des Polyamids und damit auch für die Wirksamkeit der eingesetzten Stabilisatoren. Da Polyamide unstabilisiert sehr schnell vergilben und verspröden (24 h bei 150°C), ist eine Verwendung ohne Stabilisierung in vielen technischen Anwendungen nicht möglich.

Kriechstromfestigkeit (CTI-Werte):

Es wurden aus den oben beschriebenen Granulaten Prüfplättchen von 3x5 cm und 3 mm Dicke auf der Spritzgießmaschine hergestellt und gemäß der DIN-Norm IEC-112 geprüft.

Farbmessung:

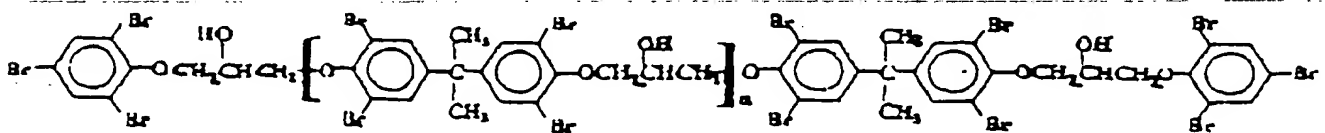
Die Verfärbung der Prüfplättchen wurde optisch beurteilt, zusätzlich wurde die Farbintensität durch die Messung des Helligkeitswerts bestimmt (DIN 6174; DIN 5033, Teil 17).

Beispiel 1:

Stabilisierung von PA6, Wärmealterungsversuche bei 150°C, Vergleichsversuche mit anderen Kupferstabilisatoren, Zugabe 100 ppm Kupfer, 1000 ppm Halogen.

Messung der Schlagzähigkeit bis zum Abfall auf den 50% Wert der Ausgangszähigkeit (Halbwert-Messung); Messung der Kriechstromfestigkeit (CTI-Wert) Farbe spritzfrisch und nach Konditionierung; Farbmessung (CIE Lab-Werte; DIN 6174).

BEB500C



BEB600M



Tabelle 2

| Typ | Zusammen- setzung | Halbwerts- zeit (h) | CTI-Wert | Verfärbung spritzfrisch | Verfärbung nach Konditionierung |
|--------------|--|------------------------|----------|----------------------------|---------------------------------------|
| 1.Vergleich | PA6 Natur | 24 | 600 | farblos | farblos |
| 2.Vergleich | CuJ-KJ | 1100 | 450 | farblos | hellgrün |
| 3.Vergleich | Kupferacetat/KBr | 750 | 400 | farblos | hellblau |
| 4.Vergleich | Kupferstearat/KJ | 800 | 450 | gelblich | blaugrün |
| 5.Erfindung | CuJ/PDBS | 850 | 525 | gelblich | blaugrün |
| 6.Erfindung | CuJ/DBDPE | 850 | 550 | gelblich | blaugrün |
| 7.Erfindung | CuJ/Phosphat 1 | 1200 | 550 | farblos | blaugrün |
| 8.Erfindung | CuJ/Phosphat 2 | 900 | 550 | gelblich | blaugrün |
| 9.Erfindung | CuJ/TBBA EP-Oligomer 1 (BEB 500C) | 900 | 550 | farblos | blaugrün |
| 10.Erfindung | CuAc/TBBA EP-Oligomer 2 (BEB 6000) | 800 | 525 | farblos | hellblau |

Tabelle 2 (Fortsetzung)

| Typ | spritzfrisch | | nach Konditionierung | | | |
|-----|--------------------|-------------------|----------------------|-------------------|-----------------|------------------|
| | Verfärbung optisch | Helligkeit L-Wert | Verfärbung optisch | Helligkeit L-Wert | grün-rot a-Wert | blau-gelb b-Wert |
| 1 | farblos | 68,2 | farblos | 69,3 | -3,2 | -1,8 |
| 2 | farblos | 68,3 | hellgrün | 66,2 | -11,7 | 4,2 |
| 3 | farblos | 69,1 | hellblau | 68,2 | -7,8 | -1,5 |
| 4 | gelblich | 67,5 | blaugrün | 65,0 | -7,7 | 2,9 |
| 5 | gelblich | 68,8 | blaugrün | 66,7 | -9,6 | 2,4 |
| 6 | gelblich | 69,2 | blaugrün | 68,7 | -5,9 | 3,2 |
| 7 | farblos | 69,8 | blaugrün | 69,2 | -8,3 | -1,8 |
| 8 | gelblich | 67,3 | blaugrün | 66,7 | -5,6 | 6,9 |
| 9 | farblos | 68,8 | blaugrün | 68,3 | -8,5 | 0,6 |
| 10 | farblos | 69,2 | hellblau | 68,4 | -8,8 | 4,0 |

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß erfindungsgemäß stabilisierte PA-Zusammensetzungen ein drastisch verbesserte Kriechstromfestigkeit und gleichzeitig verlängerte thermische Stabilität aufweisen. Auch die Verfärbungen sind bei den erfindungsgemäßen Proben für eine Einfärbung nicht nachteilig.

Beispiel 2:

Stabilisierung von PA66, Wärmealterungsversuche bei 165°C, Vergleichsversuche mit anderen Kupferstabilisatoren, Zugabe und Messungen wie in Beispiel 1.

Tabelle 3

| Typ | Zusammen- setzung | Halbwerts- zeit (h) | CTI- Wert | Verfärbung spritzfrisch | Verfärbung nach Konditionierung |
|-----------|-------------------------------|------------------------|--------------|----------------------------|------------------------------------|
| Vergleich | PA66 Natur | 12 | 600 | farblos | farblos |
| Vergleich | CuJ/KJ | 140 | 450 | farblos | hellgrün |
| Vergleich | Kupferacetat/KBr | 90 | 400 | farblos | hellblau |
| Vergleich | Kupferstearat/KJ | 90 | 450 | gelblich | blaugrün |
| Erfindung | CuJ/PDBS | 130 | 525 | gelblich | blaugrün |
| Erfindung | CuJ/DBDPE | 130 | 550 | gelblich | blaugrün |
| Erfindung | CuJ/Phosphat 1 | 480 | 550 | farblos | blaugrün |
| Erfindung | CuCl ₂ /Phosphat 1 | 150 | 475 | beige | bräunlich |
| Erfindung | CuCl/Phosphat 1 | 190 | 475 | farblos | hellblau |
| Erfindung | Kupferacetat/ Phosphat 1 | 350 | 475 | beige | bräunlich |
| Erfindung | Cu-Acetat | 120 | 525 | farblos | hellblau |
| Erfindung | CuJ/EP-Oligomer 2 | 150 | 550 | farblos | blaugrün |

Auch diese Proben zeigen deutlich, daß erfindungsgemäße Proben bessere thermische Stabilität (Halbwertszeit) und gleichzeitig solche CTI-Werte ergeben, daß ein Einsatz dieser Proben im Elektronikbereich möglich ist.

Beispiel 3:

Stabilisierung von glasfaserverstärktem Polyamid (30% Glasfaseranteil)
Versuchsbedingungen wie in Beispiel 2.

Tabelle 4

| Typ | Zusammen- setzung | Halbwerts- zeit (h) | CTI- Wert | Verfärbung spritzfrisch | Verfärbung nach Konditionierung |
|-----------|----------------------|------------------------|--------------|----------------------------|------------------------------------|
| Vergleich | PA66 GF30 | 120 | 550 | farblos | farblos |
| Vergleich | CuJ/KJ | 1200 | 450 | gelblich | blaugrün |
| Vergleich | Kupferacetat/KBr | 900 | 400 | braun | braun |
| Erfindung | CuJ/PDBS | 900 | 525 | gelblich | gelbgrün |
| Erfindung | CuJ/Phosphat 1 | 1800 | 525 | farblos | etwas gelblich |
| Erfindung | CuJ/EP-Oligomer 1 | 1300 | 525 | farblos | |

Wie schon in den Beispielen zuvor zeigen die erfindungsgemäßen Proben CTI-Werte, die eine Verwendung im Elektronikbereich ermöglichen.

Beispiel 4:

Stabilisierung von PA66 Natur und PA66 GF30.

Messung der Ausgangs-Schlagzähigkeit: Izod-Kerbschlag bei PA66 Natur und Charpy bei PA66 GF30

Tabelle 5

| Typ | Zusammensetzung | Halbwertszeit bei 165°C (H) | Schlagzähigkeit (KJ/m ²) |
|-----------|-----------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| Vergleich | PA66 GF30 | 120 | 45 (Charpy) |
| Vergleich | CuJ/KJ | 1200 | 35 (Charpy) |
| Erfindung | CuJ/Phosphat 1 | 1800 | 41 (Charpy) |
| | | | |
| Vergleich | PA66 Natur | 12 | 5,5 (Izod gekerbt) |
| Vergleich | CuJ/KJ | 140 | 4,0 (Izod gekerbt) |
| Erfindung | CuJ/Phosphat 1 | 480 | 5,5 (Izod gekerbt) |

~~Die Versuche und Vergleichsversuche zeigen, daß die erfindungsgemäßen~~

Polyamidzusammensetzungen verbesserte Dauerwärmestabilität bei gesteigerter maximaler Temperaturbeständigkeit und gleichzeitig verbesserte Kriechstromfestigkeit aufweisen. Auch die Verfärbungsneigung ist geringer als bei herkömmlichen Polyamidzusammensetzungen. Die Ausgangsschlagfähigkeit wird durch den Einsatz salzförmiger Stabilisatoren beeinträchtigt (CuJ/KJ), bei Ersatz von KJ durch lösliche Costabilisatoren (Phosphat 1) ist der Abfall deutlich geringer bzw. gar nicht vorhanden. Dies demonstriert die deutliche Überlegenheit der erfindungsgemäßen Proben.

Patentansprüche

1. Stabilisierte Polyamidzusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Stabilisator mindestens ein Kupfersalz und mindestens eine halogenhaltige organische Verbindung enthalten ist, wobei die halogenhaltige organische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:
 - (a) aromatischen Verbindungen; und
 - (b) aliphatischen Phosphaten,
 oder Mischungen davon,

mit der Maßgabe, daß wenn die aromatische Verbindung ein bromiertes Styrololigomer ist, das Polyamid kein Polyamid 4.6 ist.
2. Stabilisierte Polyamidzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kupfersalz ein Kupfer(I)halogenid ist.
3. Stabilisierte Polyamidzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kupfersalz ausgewählt ist aus Kupfersalzen organischer Säuren.
4. Stabilisierte Polyamidzusammensetzung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das aliphatische Phosphat ausgewählt ist aus Tris-(tribromneopentyl)phosphat, Dibrom-Dioxaphosphorinderivaten und chlorhaltigen Polyphosphonaten.

5. Stabilisierte Polyamidzusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aromatische Verbindung ausgewählt ist aus Dekabromphenyl, Dekabromphenylether, chlorierten Dimethanodibenzo(a,e)-cyclooctenen, Tetrabrom-bisphenol A, chlorierten oder bromierten Styrololigomeren, Tetrabrom-bisphenol A Derivaten und Polydibromstyrol.
6. Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten Polyamidzusammen-setzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens ein Polyamid, mindestens ein Kupfersalz und mindestens eine halogenhaltige organische Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus:
 - (a) aromatischen Verbindungen; und
 - (b) aliphatischen Phosphaten,oder Mischungen davon,

mit der Maßgabe, daß wenn die aromatische Verbindung ein bromiertes Styrololigomer ist, das Polyamid kein Polyamid 4.6 ist,

miteinander vermischt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das mindestens eine Kupfersalz und die mindestens eine halogenhaltige organische Verbindung in Form einer Vormischung (Masterbatch) eingemischt werden.
8. Verwendung mindestens eines Kupfersalzes und mindestens einer halogenhaltigen organischen Verbindung zur Stabilisierung von Polyamiden, wobei die halogenhaltige organische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:

(a) aromatischen Verbindungen; und

(b) aliphatischen Phosphaten,

oder Mischungen davon,

mit der Maßgabe, daß wenn die aromatische Verbindung ein bromiertes Styrololigomer ist, das Polyamid kein Polyamid 4.6 ist.

Zusammenfassung

Stabilisierte Polyamidzusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Stabilisator mindestens ein Kupfersalz und mindestens eine halogenhaltige organische Verbindung enthalten ist, wobei die halogenhaltige organische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:

- (a) aromatischen Verbindungen; und
- (b) aliphatischen Phosphaten,

oder Mischungen davon,

mit der Maßgabe, daß wenn die aromatische Verbindung ein bromiertes Styrololigomer ist, das Polyamid kein Polyamid 4.6 ist.